

氏 名	大 塚 教 雄
生 年 月 日	
本 籍	新潟県
学 位 の 種 類	博士（理学）
学 位 記 番 号	博甲第 535 号
学位授与の日付	2003 年 3 月 25 日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第 4 条第 1 項）
学位授与の題目	Theoretical study on Auger electron spectra of molecules and polymers by density functional theory calculations（密度汎関数理論計算による分子及びポリマーのオージェ電子スペクトルの理論的研究）
論文審査委員（主査）	遠藤一央（理学部・教授）
論文審査委員（副査）	西川 清（理学部・教授） 樋渡 保秋（研究科・教授） 木下 英樹（理学部・教授） 長尾 秀実（理学部・助教授）

学 位 論 文 要 旨

I here present the analysis of the electronic states of molecules and polymers in X-ray photoelectron and Auger electron spectra (XPS and AES) by using density functional theory (DFT) calculations using model molecules. I also propose two calculation schemes for the photoelectron and/or Auger electron energies and the spectral intensity based upon DFT calculations. The aims in this study are to clarify the electronic state of typical polymers and to establish the calculation schemes. The simulated XPS and AES of molecules and polymers show good accordance with the experimental ones. The experimental XPS and AES of polymers are directly linked to the theoretical results of the electronic states as obtained by DFT or MO calculations using model oligomers, since polymers consist of the repetition units.

【序】 固体材料としての有機ポリマーは、プラスチック、シート、ファイバーやフィルムなどの加工材料として幅広く応用されているほか、保護コーティング、シーラント、接着剤など材料合成や製造の際にも広く利用されている。この広範囲にわたる柔軟な活用性と応用性は有機ポリマーの極めて優れた特徴である。この性質を利用し、さらに特殊な性質を持つ環境負荷の少ない機能性有機ポリマーの開発と実用化は、今後の重要な課題である。このような有機ポリマーの機能性の向上には、その表面状態を知ることが重要である。

固体表面上の電子状態、構造的特性を分析する実験的手法として X 線光電子分光法 (XPS)、X 線発光分光法 (XES)、オージェ電子分光法 (AES) が知られている。オージェ電子分光法 (AES) は、1960 年代後半に発展した光電子分光法である。オージェ電子スペクトルは指紋的性格を示し、構成原子の化学結合様式の違いを反映する。有機ポリマーに関する研究では、絶縁体特有の帯電効果と試料表面の損傷問題からその表面電子物性の十分な知見を得ることは難しく、

1990 年になってから帯電・損傷問題をかなり軽減した、適度のスペクトルを得られるようになった[1]。

一方、理論的な研究では、分子軌道法に基づいた様々な計算法（配置間相互作用（CI）法、多体摂動（PT）論、グリーン関数（GF）法）等によりオージェ電子スペクトルは解析されてきた[2-6]。しかし、オージェ遷移後の強い電子相関と緩和効果のため正確なエネルギーと相対強度を求めることは難しく、また、多原子分子のスペクトルを得ることは一般的に困難を伴う。

本研究では、光電子分光法における有機ポリマー材料の表面電子状態の知見を密度汎関数理論（DFT）を用いた理論計算により得ることを目的とした。理論計算による X 線光電子スペクトル、オージェ電子スペクトルから気体分子とポリマーの電子状態を解析した。また、そのための計算的手法を 2 つ提案した。

1. Generalized Transition state (GTS)法と population 解析

2. ΔE -KS 法と Kohn-Sham 軌道に関する LCAO-MO 表示

Approach 1 では、密度汎関数理論（DFT）による計算から実測値と 0.2 eV の誤差範囲内で正確な内殻電子結合エネルギー（CEBE）、垂直イオン化ポテンシャル（VIP）を与える。モデル分子と実測値の値から固体効果を表すエネルギー量 WD を算出した。また、オージェ電子エネルギー、オージェ遷移確率を求める計算的手法を提案し、有機ポリマーのオージェ電子スペクトルを DFT を用いた理論計算から始めて得た。さらに有機ポリマーの電子状態、結合様式、構造的特性に対して、簡単なモデルオリゴマーで説明が可能であることを示した。典型的ポリマーに対して理論スペクトルを計算しデータベース化を行った。

Approach 2 では、密度汎関数法に分子軌道法的な概念を導入した方法論を提案した。強度算出では、電気双極子近似に基づいた光電子放出、X 線発光強度、また電子間反発によるオージェ遷移強度の分子軌道による展開式に直接適用しスペクトルを得た。この手法による気体分子（ H_2O 、 CO ）の電子状態の議論では、従来の Hartree-Fock 法と電子相関を取り込む手法（CI、PT、GF 法等）では得られない、分子軌道を構成する原子軌道の結合状態へ帰属する事ができた。また有機高分子化合物（PE、PVME）に対し、同様な電子状態の議論ができる事を示した。

【 ΔE -KS 法】1 電子 Kohn-Sham 法の枠組内では、系のエネルギー E は、Kohn-Sham 軌道の占有数 n_i によって解析的な関数であり、系の電子密度とともに次の様に与えられる。

$$E = E(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

系の始状態と終状態のそれぞれにおける全エネルギー E と求めたいエネルギー量 ΔE に関して、

$$\Delta E = E_{final} - E_{initial}$$

と書く。 ΔE -KS 法は、Kohn-Sham MO の占有数 n_i を直接的にパラメーター化することで始状態と終状態の電子配置を決め、それぞれの全エネルギーの差を求める。 i 番目の MO からの 1 電子イオン化エネルギー（CEBE または VIP）は、

$$E_i = E(n_i = 0) - E(1, 1, \dots, 1)$$

によって求められる。

【オージェ電子エネルギーの計算】 ΔE -KS 法を 2 電子イオン化エネルギーの計算に応用する。J 番目と k 番目の MO からの 2 電子イオン化エネルギーは、

$$E'_{jk} = E(n_j = 0, n_k = 0) - E(1, 1, \dots, 1),$$

で求められる。singlet 状態のエネルギーは triplet 状態と mixture 状態のエネルギーから

$$E'_{jk}(s) = 2E'(m) - E'(t)$$

と計算される。電子配置を考慮した 2 電子イオン化エネルギーは、

$$\begin{aligned} E'^{DIE}_{jk}(t) &= E'(t) - E(1, 1, \dots, 1) \\ &= E'(n_j^\beta = 0, n_k^\beta = 0) - E(1, 1, \dots, 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E'^{DIE}_{jk}(s) &= E'(s) - E(1, 1, \dots, 1) \\ &= [2E'(m) - E'(t)] - E(1, 1, \dots, 1) \\ &= [2E(n_j^\beta = 0, n_k^\alpha = 0) - E(n_j^\beta = 0, n_k^\beta = 0)] - E(1, 1, \dots, 1) \end{aligned}$$

で与えられ、オージェ電子エネルギーは、

$$E^{Auger} = E_c - E'^{DIE}_{jk}(s \text{ or } t)$$

と求められる。

【固体効果を表すエネルギー量 WD 】 固体効果を説明するために、エネルギー量 WD が定義される。XPS の測定で得られるポリマーの CEBE（または VIP）は Fermi 準位基準なので、理論計算から得られるモデル分子（または対応する気体分子の実測）の CEBE（または VIP）との間に

$$E_k(E_{FL}) = E'_k - WD,$$

が成り立つ。この WD は、試料の仕事関数 (W) と他のエネルギー効果 (D as δ) (分極エネルギー、分子内のバンド幅、etc) の和である。図 1 にエネルギーダイヤグラムを示す。

【Kohn-Sham 軌道に関する LCAO-MO 表示】 分子の Kohn-Sham 軌道と原子の Kohn-Sham 軌道を定義する。Kohn-Sham MO の組 $\{\phi^{LCGTO-MO}\}$ を Kohn-Sham AO の組 $\{\phi^{LCGTO-AO}\}$ で展開することを考える。その時の組を $\{\phi^{LCAO-MO}\}$ とする。

$$\begin{aligned} \phi^{LCGTO-MO} &= \chi^{GTO} \mathbf{C}, \quad \phi^{LCGTO-AO} = \chi^{GTO} \mathbf{A} \\ \phi^{LCGTO-MO} &\approx \phi^{LCAO-MO} = \phi^{LCGTO-AO} \mathbf{B} = \chi^{GTO} \mathbf{AB} \end{aligned}$$

すなわち、行列 \mathbf{AB} を使って行列 \mathbf{C} を近似する。求める行列は \mathbf{B} である。今、射影演算子 P

$$P = \sum_k \sum_l \left| \phi_k^{\text{LCGTO-AO}} \right\rangle (\mathbf{S}')^{-1} \left\langle \phi_l^{\text{LCGTO-AO}} \right|$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \left| \phi_j^{\text{LCGTO-MO}} \right\rangle &\approx P \left| \phi_j^{\text{LCGTO-MO}} \right\rangle \\ &= \sum_k \sum_l \left| \phi_k^{\text{LCGTO-AO}} \right\rangle (\mathbf{S}'^{-1})_{kl} \left\langle \phi_l^{\text{LCGTO-AO}} \right| \phi_j^{\text{LCGTO-MO}} \rangle \\ &= \sum_k \left| \phi_k^{\text{LCGTO-AO}} \right\rangle \sum_l (\mathbf{S}'^{-1})_{kl} \sum_\gamma \sum_\beta A_{l\gamma}^T \left\langle \chi_\gamma^{\text{GTO}} \right| \chi_\beta^{\text{GTO}} \rangle C_{\beta j} \\ &= \sum_k \left| \phi_k^{\text{LCGTO-AO}} \right\rangle \sum_l \sum_\gamma \sum_\beta S_{kl}'^{-1} A_{l\gamma}^T S_{\gamma\beta} C_{\beta j} \end{aligned}$$

となり、行列 \mathbf{B} は

$$\mathbf{B} \approx \mathbf{S}'^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{S} \mathbf{C}$$

で表される。規格化された行列 \mathbf{B} の要素は、AO の展開係数に対応するため従来の LCAO-MO 近似で展開されている理論に適用することができる。

【オージェ遷移確率の理論式】 内殻の電子が 1 つ抜けた状態を始状態とし、外殻電子のうち 1 つの電子が内殻へ、もう 1 つの電子がオージェ電子として放出された状態を終状態とする。この時のオージェ遷移確率は、

$$M_{ij} = 2\pi \left| \left\langle \Psi(c, \varepsilon) \right| \frac{1}{r_{12}} \left| \Psi(j, k) \right\rangle \right|^2$$

である。 c と ε はそれぞれ core hole と continuum orbital を表している。また i と j は価電子帯の分子軌道を表している。この式から 2 電子波動関数

$$J_{ij} = \left\langle \phi_c(\mathbf{r}_1) \phi_\varepsilon(\mathbf{r}_2) \right| \frac{1}{r_{12}} \left| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \right\rangle, \quad K_{ij} = \left\langle \phi_c(\mathbf{r}_1) \phi_\varepsilon(\mathbf{r}_2) \right| \frac{1}{r_{12}} \left| \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \right\rangle$$

を用いて、オージェ電子スペクトルの強度は

$$M_{jk}^{\text{Singlet}} = \pi \sum_{l,m} |J_{lm} + K_{lm}|^2, \quad M_{jk}^{\text{Triplet}} = 3\pi \sum_{l,m} |J_{lm} - K_{lm}|^2, \quad M_{jj} = 2\pi \sum_{l,m} |J_{lm}|^2$$

と表される。

【スペクトルシミュレーション】 X 線光電子スペクトルとオージェ電子スペクトルの理論スペクトルは、イオン化ポテンシャル (VIP) またはオージェ電子エネルギーを中心としたガウス型関数のピークの重ねあわせで作製した。それぞれのピークの半値幅は、X 線光電子スペクトルは VIP の 7% (イオン化エネルギーに比例)、オージェ電子スペクトルは 2.0 eV (実験分解能) とした。実測スペクトルは、Beamson と Briggs によるスペクトルを引用した [1]。

【ポリマーの価電子帯光電子スペクトルの解析】図2にポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)の価電子帯光電子スペクトルの実測と計算スペクトルを示す。PEとPPに関して、19.0 eVと14.0 eVの辺りのピークは、 $\sigma(\text{C}2\text{s}-\text{C}2\text{s})$ と $\rho\sigma(\text{C}2\text{s}-\text{C}2\text{p})$ bondingによるもので、PPの場合は、pendantである $[-\text{CH}_3]$ groupsの寄与が部分的に入ってくる。また17.0 eVのピークは、 $[-\text{CH}_3]$ pendantの $\sigma(\text{C}2\text{s}-\text{C}2\text{s})$ bondingである。一方PSでは、21.0 eVと17.5 eV辺りのピークに $[-\text{C}-\text{C}]$ main chainと $[-\text{C}=\text{C}]$ pendantの $\sigma(\text{C}2\text{s}-\text{C}2\text{s})$ bondingが出ている。13.0 eVの辺りから $\rho\sigma$ bondingの寄与が出ているが、9.0 eV以下のピークは $\pi\pi(\text{C}2\text{p}-\text{C}2\text{p})$ bondingによるものである。

【ポリマーのオージェ電子スペクトルの解析】図3にPE、PP、PSのCarbon KVVオージェ電子スペクトルの実測と計算スペクトルを示す。オージェスペクトルはbinding energyスケールで書いてある。PEとPPの実測オージェ電子スペクトルの特徴的な違いは、1220 eVから1240 eVのエネルギー領域にあるピークである。PEは幅広いdoubleピークを持つが、PPはsingleピークである。PEは1s-2p2p、1s-2s2p、1s-2s2s遷移の3つの寄与からなるのに対して、PPは主に1s-2p2p、1s-2s2p遷移の2つの寄与からなる。図3(c)にfunctional group ($[-\text{CH}]$ 、 $[-\text{CH}_2]$ 、 $[-\text{CH}_3]$)に関する遷移の寄与を示す。main chainの $[-\text{CH}]$ 、 $[-\text{CH}_2]$ groupsに関する遷移は、全体的に平均的な寄与であるが、 $[-\text{CH}_3]$ pendantは、主に1s-2s2pと1s-2p2p遷移から成る。PSは、更に幅広いsingleピークを持つ。このエネルギー領域では、pendantからの寄与が比較的大きい。PSのfunctional group ($[-\text{CHCH}_2]$ 、 $[-\text{C}_6\text{H}_5]$)に関する遷移の寄与では、main chainの $[-\text{CHCH}_2]$ は、平均的な寄与を示す。pendantでは、束縛エネルギーが大きくなるにつれて、 $\pi\pi$ orbitalの寄与が小さくなる。

図1. 気体分子と固体ポリマーのエネルギー準位の関係

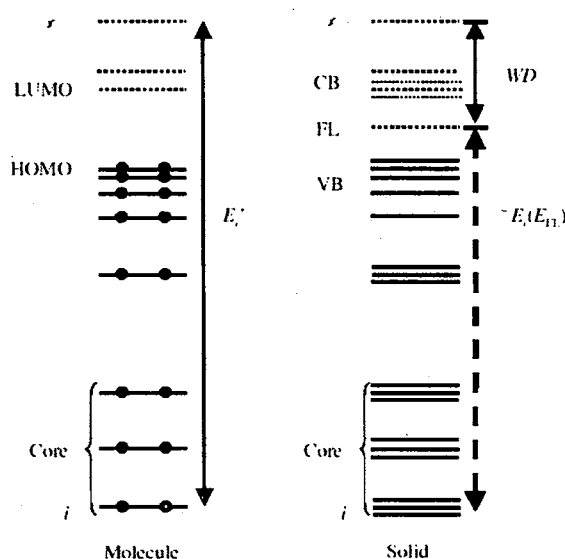


図2. 価電子帯 X 線光電子スペクトルの実測と計算スペクトル: (a) ポリエチレン (PE) (b)ポリプロピレン (PP) (c)ポリスチレン (PS)

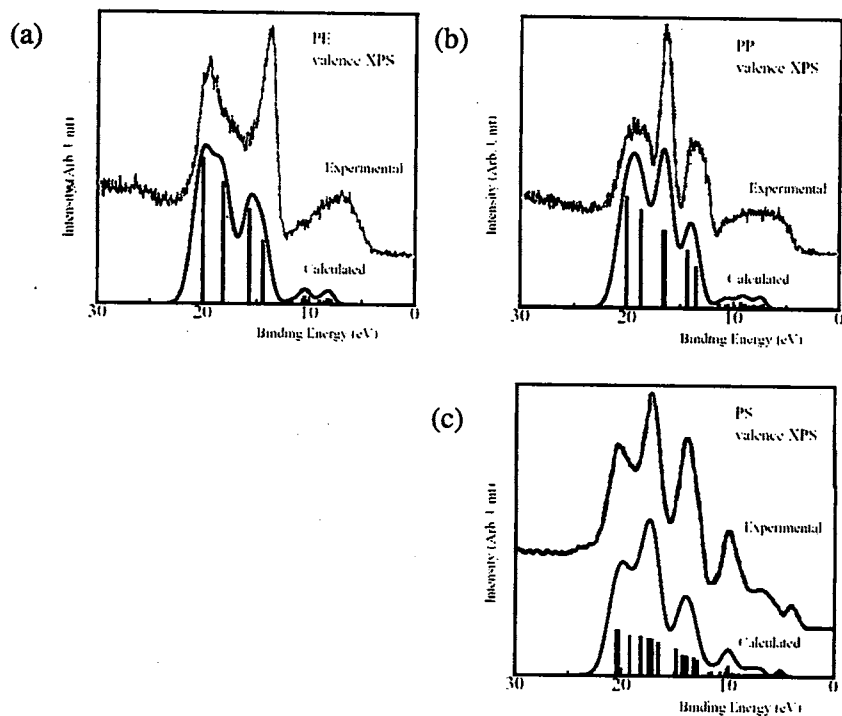
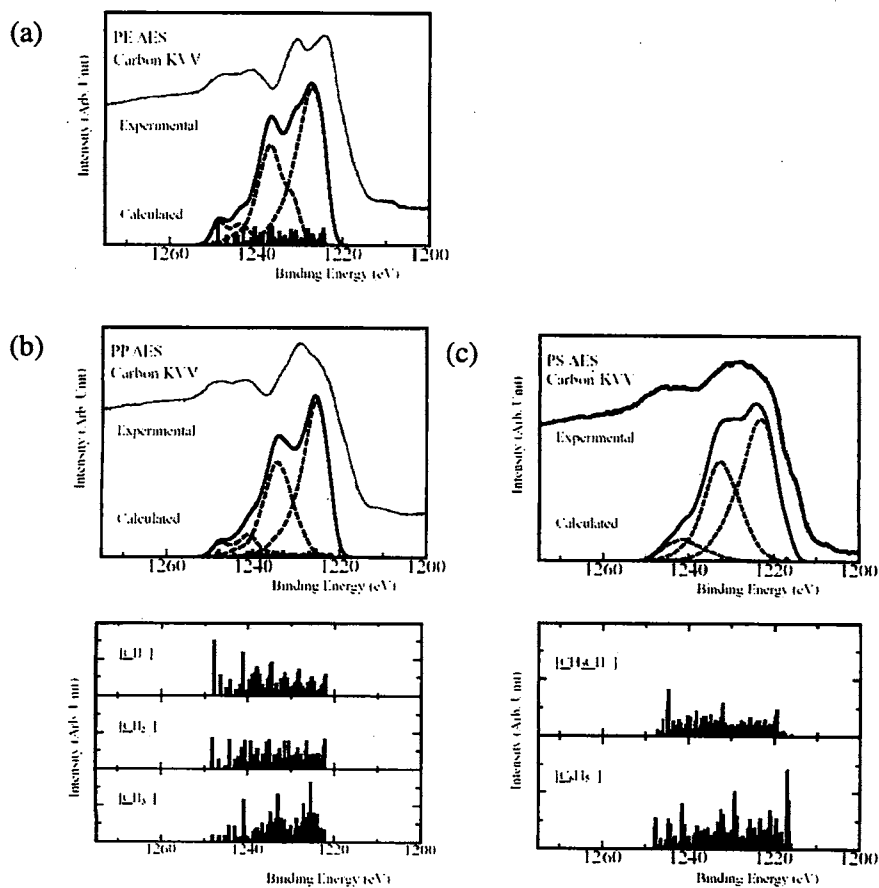


図3 Carbon KVV オージェ電子電子スペクトルの実測と計算スペクトル: (a) ポリエチレン (PE) (b)ポリプロピレン (PP) (c)ポリスチレン (PS)



【参考文献】

- [1] G. Beamson, D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers", John Wiley & Sons, Chichester, 1992.
- [2] F. P. Larkins, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 51, 115 (1990).
- [3] H. Ågren, A. Cesar, Advances in Quantum Chemistry, 23, 1 (1992).
- [4] F. Tarantelli, A. Sgamellotti, L. S. Cederbaum in D. Mukherjee (Ed.), Applied Many-Body Methods in Spectroscopy and Electronic Structure, Plenum Press, New York, 1992.
- [5] F. Tarantelli, A. Sgamellotti, L. S. Cederbaum, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 68, 297 (1994).
- [6] D. Minelli, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, L. S. Cederbaum, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 74, 1 (1995).

学位論文審査結果の要旨

本審査委員会は、本論文に対する個別審査後、平成 15 年 2 月 4 日の口頭発表における質疑応答の結果を踏まえ、協議の結果、本学位論文に対して以下のように判定した。本論文は、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて X 線光電子スペクトル、オージェ電子スペクトル (AES) に関する気体分子とポリマーの電子状態を解析し、この解析の中で、理論的には以下の 2 つの計算手法を提案した。① Generalized Transition state (GTS) 法と population 解析、② ΔE -KS 法と Kohn-Sham 軌道に関する LCAO-MO 表示。手法①では、実測値と 0.2 eV の誤差範囲内で内殻電子結合エネルギー (CEBE)、垂直イオン化ポテンシャル (VIP) を与えた。また、遷移確率を求める計算的手法を提案し DFT 計算から始めて有機ポリマーの AES を得た。手法②では、実測値と 0.15 eV の誤差範囲内で CEBE、VIP を与え、DFT に分子軌道法的な概念を導入した方法論を提案した。スペクトル強度に関しては、分子軌道による直接展開式を誘導し、電気双極子近似に基づいた光電子放出、X 線発光強度、更に電子間反発によるオージェ遷移強度を与えた。この手法による気体分子 (H_2O , CO) の電子状態の議論では、従来の Hartree-Fock 法と電子相関を取り込む手法 (配置間相互作用法, 多体摂動論, Green 関数法等) では得られなかった原子軌道の結合状態を帰属する事ができた。更に有機高分子化合物 (PE, PVME) に応用し、同様な電子状態の議論ができる事を示した。以上本論文では、高分子の電子状態に関して、その電子スペクトルを理論から解析し、今迄未決定だった AES に関する電子状態を初めて解明している。以上の結果から委員会は本論文が博士 (理学) 論文に値すると判定する。